

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/070414 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C03B 19/09,  
C30B 15/10, C03C 10/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02395

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. März 2002 (05.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 11 405.2 8. März 2001 (08.03.2001) DE  
101 39 648.1 11. August 2001 (11.08.2001) DE[DE/DE]; Thomasiusstrasse 2b, 04109 Leipzig (DE).  
**LAUDAHN, Hilmar** [DE/DE]; Töpferwall 22,  
06749 Bitterfeld (DE). **ARNDT, Martin** [DE/DE];  
Fritz-Reuter-Strasse 11, 06749 Bitterfeld (DE). **GERTIG,**  
**Udo** [DE/DE]; Am Wingert 50, 63687 Johannesburg (DE).(74) **Anwalt: STAUDT, Armin**; Edith-Stein-Strasse 22, 63075  
Offenbach/Main (DE).(81) **Bestimmungsstaaten (national):** CN, JP, KR, NO, SG,  
US.(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): HERAEUS QUARZGLAS GMBH & CO. KG**  
[DE/DE]; Quarzstrasse 8, 63450 Hanau (DE).(71) **Anmelder (nur für JP, KR, SG): SHIN-ETSU QUARTZ  
PRODUCTS CO., LTD.** [JP/JP]; 22-2, Nishi-Shinjuku  
1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-0023 (JP).(72) **Erfinder; und**(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): KORUS, Gabriele****Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A QUARTZ GLASS CRUCIBLE(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES QUARZGLASTIEGELS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a quartz glass crucible, according to which at least part of a crucible base body is provided with an interior layer, in which the formation of cristobalite is induced using a crystallisation promoter. Based on said method, the aim of the invention is to provide a cost-effective method for producing quartz-glass crucibles with reproducible characteristics and a long service life. To achieve this, the crystallisation promoter and a substance with a reductive action are introduced into the interior layer.

(57) **Zusammenfassung:** Es ist ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglastiegels bekannt, bei dem ein Tiegelbasiskörper mindestens teilweise mit einer Innenschicht versehen wird, in welcher unter Einsatz eines Kristallisationspromotors eine Cristobalitbildung herbeigeführt wird. Um hiervon ausgehend ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Quarzglastiegeln mit reproduzierbaren Eigenschaften für lange Standzeiten anzugeben, wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, dass in die Innenschicht der Kristallisationspromotor und eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht werden.

### Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasriegels

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasriegels, indem ein Tiegelbasiskörper mindestens teilweise mit einer Innenschicht versehen wird, in welcher unter Einsatz eines Kristallisationspromotors eine Cristobalitbildung herbeigeführt wird.

- Derartige Quarzglasriegel werden beispielsweise zur Aufnahme der Metallschmelze  
10 beim Ziehen von Einkristallen nach dem sogenannten Czochralski-Verfahren eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein Impfkristall mit vorgegebener Orientierungsrichtung in die Schmelze eingetaucht und dann langsam hochgezogen. Impfkristall und Schmelze rotieren dabei gegenläufig. Die Oberflächenspannung zwischen Impfkristall und Schmelze bewirkt, dass mit dem Impfkristall auch ein wenig  
15 Schmelze abgezogen wird, die allmählich erkaltet und dadurch zu dem stetig weiterwachsenden Einkristall erstarrt. Bei diesem Ziehprozess unterliegt der Quarzglasriegel hohen mechanischen, chemischen und thermischen Belastungen, denen der Quarzglasriegel über mehrere Stunden ohne merkliche plastische Verformungen standhalten muss. Im Fall einer Siliziumschmelze beträgt die  
20 Schmelztemperatur beispielsweise mehr als 1400°C.

- Um die thermische Stabilität der Quarzglasriegel zu erhöhen ist daher vorgeschlagen worden, diese mit einer Oberflächenschicht aus Cristobalit zu versehen. Der Schmelzpunkt von Cristobalit liegt bei etwa 1720 °C. Ein derartiges Verfahren ist in der EP-A 748 885 beschrieben. Dabei wird die glasige Außenwandung eines  
25 handelsüblichen Tiegels aus opakem, blasenhaltigem Quarzglas mit einer chemischen Lösung behandelt, die Substanzen enthält, die eine Entglasung von Quarzglas zu Cristobalit fördern. Als kristallisationsfördernde Substanzen (im folgenden auch als „Kristallisationspromotor“ bezeichnet) werden Bor-, Erdalkali- und Phosphorverbindungen empfohlen. Bevorzugt wird Bariumhydroxid eingesetzt. Beim

Aufheizen des Quarzglastiegels – zum Beispiel während des bestimmungsgemäßen Einsatzes beim Ziehprozess - kristallisiert die vorbehandelte Tiegelwandung unter Bildung von Cristobalit aus, was zu einer höheren mechanischen und thermischen Festigkeit des Quarzglastiegels führt.

- 5 Die mittels des bekannten Verfahrens hergestellten Quarzglastiegel halten langen Prozessdauern beim Ziehen von Silizium-Einkristallen jedoch nur beschränkt stand. Die Stärke der kristallisierten Oberflächenschicht beträgt in der Regel weniger als 1 mm und ist damit relativ dünn. Es hat sich gezeigt, dass nach einer gewissen Zeit eine allmähliche Ablösung der kristallisierten Oberflächenschicht einsetzt, wobei die
- 10 kristallisierte Oberfläche weniger schnell aufgelöst wird als die unbehandelte glasige. Durch das unter der dünner werdenden Cristobalitschicht einsetzende Blasenwachstum abplatzende Cristobaliteilchen gelangen dabei in die Siliziumschmelze und können zu Versetzungen im Silizium-Einkristall führen. Aus diesem Grund ist das bekannte Verfahren bisher für die Herstellung von großen Quarzglastiegeln - die zur
- 15 Aufnahme eines großen Schmelzvolumens vorgesehen sind und daher bestimmungsgemäß langen Prozesszeiten und damit starkem Blasenwachstum standhalten müssen - nicht geeignet.

Darüber hinaus kann beim Transport oder Handling des Quarzglastiegels Kristallisationspromotor abgerieben werden.

- 20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Quarzglastiegeln mit reproduzierbaren Eigenschaften für lange Standzeiten anzugeben.

Diese Aufgabe wird ausgehend von dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in die Innenschicht der

- 25 Kristallisationspromotor und eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht werden

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem eingangs beschriebenen, bekannten Verfahren die folgenden wesentlichen Unterscheidungsmerkmale auf:

1. Erstens wird der Kristallisationspromotor in die Innenschicht eingebracht. Der

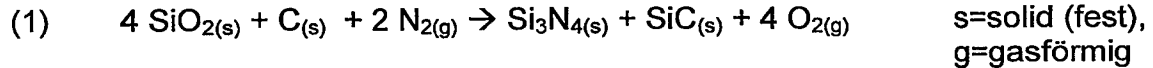
Kristallisationspromotor ist somit in der Innenschicht enthalten und wirkt derart, dass er beim Aufheizen des Quarzglasriegels – etwa beim bestimmungsgemäßen Einsatz – zur Cristobalitbildung führt. Damit einhergehend kommt es zu der bekannten Wirkung der Cristobalitschicht, nämlich zu einer Verfestigung der Innenwandung und damit zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität und der chemischen Beständigkeit des Tiegels. Eine unbeabsichtigte Veränderung der Konzentration – etwa durch Abrieb bei Transport oder Handling des Quarzglasriegels – ist ausgeschlossen.

Darüber hinaus erlaubt es das erfindungsgemäße Verfahren, eine vorgegebene Dicke der kristallisierten Innenschicht durch die entsprechende Verteilung und Konzentration des Kristallisationspromotors in der Innenschicht definiert einzustellen. Insbesondere wird auf einfache Art und Weise eine stärkere und stabilere kristallisierte Schicht als bei dem bekannten Verfahren erhalten. Schichtdicken von mehreren Millimetern sind erreichbar. Diese halten einem Blasenwachstum länger stand.

2. Zweitens wird in die Innenschicht eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht. Die Substanz entfaltet mindestens während des Einbringens in die Innenschicht eine reduzierende Wirkung, die aber auch während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des Quarzglasriegels noch fortbestehen oder wieder einsetzen kann. Dies führt zu einem überraschenden Effekt hinsichtlich der Standzeiten des Quarzglasriegels, was im Folgenden näher erläutert wird:

Es hat sich nämlich gezeigt, dass während des eingangs erwähnten allmählichen Ablösens der kristallisierten Innenschicht das Blasenwachstum in der Tiegelwandung grundlegende Bedeutung für die Haltbarkeit der kristallisierten Oberfläche hat. In der opaken Tiegelwandung ist eine Vielzahl von Blasen enthalten, in denen auch Gase eingeschlossen sein können. Infolge der hohen Temperatur beim Einsatz des Tiegels und insbesondere bei langen Prozesszeiten kommt es zu einem Wachsen gashaltiger Blasen, was durch die geringe Viskosität des Quarzglases bei diesen Temperaturen erleichtert wird. Wenn eine wachsende Blase eine dünne Cristobalitschicht berührt, führt das zu

mechanischen Spannungen und zu lokalen Abplatzungen der Cristobalitschicht, und zwar umso eher, je dünner die Cristobalitschicht ist. Unter der Annahme, dass das Blasenwachstum maßgeblich durch sich bildenden Sauerstoff beeinflusst ist, könnte die dabei ablaufende chemische Reaktion anhand folgender Gesamtreaktionsgleichung beschrieben werden:



Danach bilden sich unter Mitwirkung von Luftstickstoff und Kohlenstoff, der in kleinen Mengen in den Ausgangssubstanzen enthalten ist oder der während des Herstellungsprozesse in die Tiegelwandung eingetragen werden kann, aus jedem Mol Stickstoff das doppelte Volumen an Sauerstoff.

Ist jedoch eine reduzierend wirkende Substanz in der Innenschicht vorhanden, reagiert diese - mindestens während des Einbringens in die Innenschicht, vorzugsweise aber während des Ziehprozesses auch noch oder wieder - mit Sauerstoff bzw. dem eingebrachten Stickstoff unter Bildung eines aufoxidierten Feststoffes. Der Feststoff trägt zum Gesamt-Gasvolumen nicht bei. Diese „Getterwirkung“ der reduzierend wirkenden Substanz vermindert somit die durch überschüssigen oder während des Ziehprozesses entstehenden Sauerstoff verursachte Blasenbildung.

Je stärker die reduzierende Wirkung der reduzierend wirkenden Substanz ist, umso besser wird ein Blasenwachstum verhindert. Ein etwaig vorhandener Sauerstoffunterschuss in der Quarzglasstruktur entfaltet diese Wirkung nicht. Erfindungsgemäß wird die reduzierend wirkende Substanz mindestens bei der Herstellung der Innenschicht erzeugt, so dass sie im Bereich der Innenwandung des Tiegels die beschriebene blasenmindernde Getterwirkung entfaltet. Gerade dort erweist sie sich als wesentlich, weil damit auch das durch Blasenwachstum hervorgerufene Abplatzen von Cristobalit vermieden und somit die Standzeit des Quarzglasstieglers verlängert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht somit einerseits eine definierte und reproduzierbare Cristobalitbildung im Bereich der Innenwandung des Quarzglasziegels, und andererseits gewährleistet das Verfahren, dass diese Cristobalitschicht während des bestimmungsgemäßen Einsatzes des

- 5 Quarzglasziegels möglichst unbeschädigt erhalten bleibt. Der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Quarzglasziegel hält daher langen Prozesszeiten stand. Erstmals wird der Einsatz großer Quarzglasziegel – die während ihres Einsatzes besonders langen Prozesszeiten standhalten müssen - mit kristallisierter Innenschicht ermöglicht, wobei das erfindungsgemäße Verfahren ein
- 10 zusätzliches Aufbringen von Kristallisationspromotoren auf der Innenschicht des Quarzglasziegels nicht ausschließt.

Es wird eine Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt, bei welcher mindestens ein Teil des Kristallisationspromotors gleichzeitig zur Bildung der

- 15 der Kristallisationspromotor beide oben genannten Funktionen, indem er zum einen die Cristobalitbildung im Bereich der Innenwandung beim Wiederaufheizen des Quarzglasziegels fördert und gleichzeitig zur Bildung der reduzierend wirkenden Substanz beiträgt, die durch ihre „Getterwirkung“ das Blasenwachstum mindert, und so einen festen Halt der Cristobalitschicht und damit eine lange Standzeit des
- 20 Quarzglasziegels gewährleistet. Dabei wirkt entweder ein und dieselbe chemische Substanz als Element oder in einer chemischen Verbindung gleichzeitig kristallisationsfördernd und blasenreduzierend – also gleichzeitig als Kristallisationspromotor und als reduzierend wirkende Substanz. Oder es handelt sich dabei um eine chemische Verbindung, von der ein Teil eine Wirkung als
- 25 Kristallisationspromotor und ein anderer Teil eine Wirkung als reduzierend wirkende Substanz im Sinn dieser Erfindung entfaltet.

Vorzugsweise werden durch Oxidation der reduzierend wirkenden Substanz solche Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen gebildet, die bis zu einer Temperatur von mindestens 1450°C als Feststoff vorliegen. Als reduzierend wirkende Substanzen

- 30 kommen in erster Linie Metalle oder metallische Verbindungen in Frage, aber auch

solche chemischen Verbindungen, die in einer geringeren als ihrer höchsten Oxidationsstufe in die Innenschicht eingebracht werden können. Wesentlich ist, dass die durch Aufoxidation der reduzierend wirkenden Substanz entstehenden chemischen Verbindungen als Feststoff anfallen und somit zum Gasvolumen innerhalb der Innenschicht und damit zur Blasenbildung nicht beitragen.

Es hat sich als besonders günstig erwiesen, die reduzierende Wirkung der Substanz dadurch einzustellen, dass reduzierende Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht eingestellt werden. Dabei wird eine Ausgangssubstanz während der Herstellung der Innenschicht zu der reduzierend wirkenden Substanz reduziert. Das Redoxpotenzial der Ausgangssubstanz unterscheidet sich dabei von dem Redoxpotenzial von Silizium (IV), so dass eine Reduzierung der Ausgangssubstanz möglich ist, ohne dass  $\text{SiO}_2$  in merkbarem Umfang reduziert wird.

Reduzierende Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht lassen sich besonders einfach durch eine reduzierend wirkende Atmosphäre einstellen. Dadurch ist es möglich, die reduzierend wirkende Substanz aus einer Ausgangssubstanz (chemische Verbindung) zu bilden, die in einer hohen oder sogar in ihrer höchsten Oxidationsstufe vorliegt, unter der Voraussetzung, dass diese Ausgangssubstanz infolge der reduzierend wirkenden Atmosphäre reduziert wird. Dies ist vor allem bei chemischen Verbindungen der Fall, die leicht ihre Oxidationsstufe wechseln und durch CO reduzierbar sind, wie im Folgenden näher begründet wird.

Im Hinblick auf die Einstellung einer reduzierend wirkenden Atmosphäre hat es sich bewährt, die Innenschicht durch Lichtbogenschmelzen unter Einsatz mindestens einer Graphitelektrode herzustellen. Beim Lichtbogenschmelzen wird eine  $\text{SiO}_2$ -haltige Körnung in einen Lichtbogen eingebracht und unter der Wirkung der vom Lichtbogen erzeugten Gasströmung gegen die Innenwandung des Tiegelbasiskörpers geschleudert und dort aufgeschmolzen. Im Bereich der Graphitelektrode oder der Graphitelektroden herrschen Temperaturen von einigen  $1000^\circ\text{C}$ , so dass der Graphit mit Sauerstoff reagiert, wobei sich aufgrund der hohen Temperatur vorwiegend reduzierend wirkendes Kohlenmonoxid bildet (Boudouard-Gleichgewicht). Aufgrund der CO-Bildung ergeben sich reduzierende Bedingungen

bei der Herstellung der Innenschicht. Für die Bildung der reduzierend wirkenden Substanz in der Innenschicht sind daher sowohl Ausgangssubstanzen, die per se reduzierend wirken, als auch Ausgangssubstanzen, die unter den Bedingungen des Lichtbogenschmelzens reduziert werden, geeignet.

- 5 Unter Berücksichtigung dieser Randbedingung wird die reduzierend wirkende Substanz vorzugsweise aus einer Ausgangssubstanz gebildet, die eines oder mehrere der Elemente Titan, Wolfram, Molybdän, Silizium, Zirkonium oder eine Verbindung dieser Elemente enthält.

Besonders bevorzugt werden als Ausgangssubstanzen für die reduzierend wirkende

- 10 Substanz Bariumtitanat ( $\text{BaTiO}_3$ ) oder Bariumzirkonat ( $\text{BaZrO}_3$ ) in einer Konzentration zwischen 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% eingesetzt. Die Konzentrationsangabe bezieht sich auf die Konzentration im Einstreumaterial. Bariumtitanat bzw. Bariumzirkonat tragen als reduzierend wirkende Substanzen im Sinne der Erfindung nicht nur zu einer Blasenreduzierung bei, sondern wirken auch
- 15 kristallisationsfördernd. Die Kristallisation wird durch den Barium-Anteil dieser Verbindungen gefördert, während sich die blasenreduzierende Wirkung durch den Bestandteil  $-\text{TiO}_3$  bzw.  $-\text{ZrO}_3$  im Zusammenspiel mit reduzierenden Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht ergibt, indem diese Bestandteile zu Sub-Oxiden oder zu den Metallen reduziert werden. Dies gelingt, weil sich die Redoxpotenziale
- 20 von Titan (IV) und Silizium (IV) stark voneinander unterscheiden, so dass Titan (IV) leichter zu reduzieren ist als Silizium (IV) und daher bei der Herstellung der Innenschicht von der Oxidationsstufe IV in signifikanten Mengen auf die Oxidationsstufe II oder III reduziert wird.

Außerdem zeichnen sich Barium und Titan sowie Zirkonium durch einen relativ

- 25 kleinen Verteilungskoeffizienten in Silizium aus. Bei Konzentrationen unterhalb der genannten Untergrenze für den bevorzugten Konzentrationsbereich wird keine vollständige Kristallisation der Innenschicht erreicht. Dies gilt für den Fall einer Innenschicht aus sehr reinem, synthetischem  $\text{SiO}_2$ . Verunreinigungen im  $\text{SiO}_2$  der Innenschicht fördern in der Regel die Cristobalitbildung, so dass bei verunreinigtem
- 30  $\text{SiO}_2$  eine vollständige Kristallisation der Innenschicht auch bereits bei einem



BaTiO<sub>3</sub>- oder BaZrO<sub>3</sub>-Gehalt von weniger als 0,003 mol-% zu erwarten ist. Die angegebene Obergrenze des bevorzugten Konzentrationsbereichs ergibt sich aus dem Umstand, dass die Innenschicht während des Tiegeleinsatzes allmählich aufgelöst wird, so dass die darin enthaltenen Substanzen in die Metallschmelze

5 gelangen und diese verunreinigen können. Besonders bevorzugt wird ein Konzentrationsbereich für Bariumtitanat bzw. Bariumzirkonat, der zwischen 0,005 mol-% bis 0,01 mol-% liegt.

Alternativ oder ergänzend dazu hat sich der Einsatz von Titansilizid und/oder Wolframsilizid in einer Konzentration zwischen 0,002 mol-% bis 0,5 mol-% als

10 reduzierend wirkende Substanz als günstig erwiesen. Aufgrund des Siliziumanteils tragen Silizide weniger zur Verunreinigung einer Siliziumschmelze bei. Die angegebene Unter- bzw. die Obergrenze für den bevorzugten Konzentrationsbereich ergeben sich aus den oben für das Bariumtitanat erläuterten Erwägungen. Besonders bevorzugt wird ein Konzentrationsbereich für Titansilizid und/oder Wolframsilizid, der

15 zwischen 0,004 mol-% bis 0,4 mol-% liegt.

Daneben erweisen sich Bariumsilizide insbesondere im Hinblick auf eine hohe kristallisationsfördernde Wirkung bei gleichzeitig möglichst geringer Verunreinigung der Siliziumschmelze als besonders geeignete reduzierend wirkende Substanz in der Innenschicht. Allerdings sind Bariumsilizide nicht stabil an feuchter Luft und erfordern

20 daher einen Einsatz unter Schutzgasatmosphäre.

Insgesamt wird insbesondere für die nachfolgenden genannten Metalle eine Eignung als reduzierend wirkende Substanz und damit einhergehend eine blasenreduzierende Getterwirkung erwartet: W, Mo, Ba, Ti, Ga, Ge, In, Sn, Ta, Pb, Zr, Si, Erdalkalimetalle, Seltenerdmetalle und Fe, ebenso wie für unter den Bedingungen des

25 Kristallziehprozesses per se reduzierend wirkende chemische Verbindungen in Form von Hydriden, Nitriden, Siliziden. Auch chemische Verbindungen in Form von Oxiden, Carbonaten, Titanaten, Zirkonaten, Wolframat, Molybdaten, Ferraten, Cobaltaten, Nickelaten, Vanadaten, Niobaten, Tantalaten und Chromaten sind unter der Voraussetzung reduzierender Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht, -

30 insbesondere einer reduzierenden Atmosphäre - als Ausgangssubstanzen für die

Bildung einer reduzierend wirkenden Substanz im Sinne dieser Erfindung geeignet, wie oben erläutert wurde.

Von den genannten chemischen Verbindungen zeigen insbesondere die Kationen der Erdalkalimetalle und Oxide der Seltenerdmetalle sowie Ti, Al und Zr auch eine  
5 kristallisationsfördernde Wirkung in Quarzglas.

Es hat sich auch bewährt, reduzierend wirkende Substanzen in Form von Oxiden oder oxidische Verbindungen wie Ferraten, Wolframat, Molybdaten, Nickelaten, Vanadaten, Niobaten, Tantalaten in nicht vollständig aufoxidierte Form einzusetzen.

Die reduzierend wirkende Substanz kann in fester, flüssiger oder gasförmiger Form in  
10 die Innenschicht eingebracht werden. Als besonders günstig hat es sich jedoch erwiesen, die Innenschicht mittels  $\text{SiO}_2$ -Körnung zu erzeugen, die die reduzierend wirkende Substanz oder einen Ausgangsstoff zur Bildung derselben in Form eines Dotierstoffs enthält. Dadurch wird eine besonders homogene und insbesondere eine definierte Verteilung der Substanz innerhalb der Innenschicht gewährleistet. Als  
15 Dotierstoff kann die reduzierend wirkende Substanz oder der Ausgangsstoff dafür in einer beliebigen Oxidationsstufe vorliegen, solange sichergestellt ist, dass beim Einbringen der Substanz in die Innenschicht eine reduzierende Wirkung erreicht wird.

Es hat sich auch bewährt, gleichzeitig mehrere reduzierend wirkende oder die Cristobalitbildung fördernde Substanzen mit unterschiedlicher chemischer  
20 Zusammensetzung in die Innenschicht einzubringen. Durch die freie Auswahl und Dosierung unterschiedlich wirkender Substanzen wird eine gleichzeitige Optimierung im Hinblick auf Getterwirkung und Cristobalitbildung vereinfacht.

Die reduzierend wirkende Substanz kann über die Tiegelwandung und insbesondere über die Dicke der Innenschicht gesehen, einen homogenen Konzentrationsverlauf  
25 aufweisen. Es hat sich aber auch als günstig erwiesen, in der Innenschicht einen Konzentrationsgradienten der reduzierend wirkenden Substanz einzustellen. Dabei zeigt die reduzierend wirkende Substanz über der Innenschicht einen Konzentrationsgradienten, mit einer vorzugsweise von Innen nach Außen

- ansteigenden Konzentration. Beim Ablösen von Cristobalit von der Innenschicht gelangt so möglichst wenig der reduzierend wirkenden Substanz in die Metallschmelze. Da beim Kristallziehprozess an der Innenwandung höhere Temperaturen als im Inneren der Tiegelwandung herrschen, genügt auch eine
- 5 geringere Konzentration des Kristallisationspromotors (in Form der reduzierend wirkenden Substanz) für die Ausbildung einer dichten Cristobalitschicht. Andererseits entfaltet die reduzierend wirkende Substanz im Bereich der blasenhaltigen Außenschicht des Quarzglasriegels eine stärkere „Getterwirkung“ aufgrund ihrer höheren Konzentration in diesem Bereich.
- 10 Vorzugsweise wird als Kristallisationspromotor  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Konzentration zwischen 0,15 und 0,5 mol-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 0,3 mol-%, eingesetzt. Die Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Einstellung einer vollständigen Kristallisation der Innenschicht ist überraschend hoch, was auf die geringe Kristallisationsneigung der Innenschicht aufgrund ihrer hohen Reinheit zurückzuführen ist.
- 15 In einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird der Kristallisationspromotor nicht nur in die Innenschicht eingebracht, sondern außerdem in den Tiegelbasiskörper. Der Kristallisationspromotor ist dabei über die gesamte Wandstärke des Tiegelbasiskörpers verteilt, oder nur über einen Teil der Wandung. Der Tiegelbasiskörper besteht aus einem Bodenbereich und aus einer
- 20 zylinderförmigen Seitenwandung. Der Kristallisationspromotor wird in den Bodenbereich und/oder in mindestens einen Teil der Seitenwandung eingebracht. In den Tiegelbereichen, in denen Kristallisationspromotor enthalten ist, wird beim Einsatz des Quarzglasriegels eine Kristallisation hervorgerufen. Eine Kristallisation über den gesamten Tiegel wird erreicht, indem der Kristallisationspromotor im
- 25 gesamten Tiegelbasiskörper in ausreichender Konzentration enthalten ist.

Hierbei ergibt sich eine weitere Verbesserung durch Reduzierung des Blasenwachstums, wenn die reduzierend wirkende Substanz ebenfalls in den Tiegelbasiskörper eingebracht wird. In dem Fall sind der Kristallisationspromotor und die reduzierend wirkende Substanz im Tiegelbasiskörper enthalten. Dies führt zu

30 beim bestimmungsgemäßen Einsatz des Quarzglasriegels zu einer Kristallisation der

betreffenden Tiegelbereiche unter Vermeidung oder Verminderung von Blasenbildung.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

- In einem ersten Verfahrensschritt wird ein Tiegelbasiskörper nach dem bekannten
- 5 Verfahren hergestellt. Hierzu wird kristalline Körnung aus natürlichem Quarz mit einer Korngröße im Bereich von 90 µm bis 315 µm mittels Heißchlorierung gereinigt und in eine Metallform eingefüllt, die um ihre Längsachse rotiert. Unter der Wirkung der Zentrifugalkraft und Zuhilfenahme einer Schablone wird aus der Schüttung an der Innenwandung der Metallform eine rotationssymmetrische, gleichmäßig dicke
- 10 Quarzkörnungs-Schicht geformt.

- In einem zweiten Verfahrensschritt wird auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht mittels des sogenannten „Lichtbogenschmelzens“ eine transparente Innenschicht erzeugt. Hierzu wird unter anhaltender Rotation hochreine SiO<sub>2</sub>-Körnung in die Metallform eingestreut und mittels eines Lichtbogens, der von oben in
- 15 die Metallform abgesenkt wird, erweicht, gegen die Innenwandung des Tiegelbasiskörpers geschleudert und darauf aufgeschmolzen. An der Innenwandung wird eine Maximaltemperatur von über 2100°C erreicht. Es bildet sich eine nach außen, in Richtung auf die Metallform, fortschreitende Schmelzfront, in deren Folge die Innenschicht zu einem transparentem Quarzglas erschmolzen und die
- 20 Quarzkörnungs-Schicht zu dem Tiegelbasiskörper aus opakem Quarzglas gesintert wird. Das Erschmelzen wird beendet bevor die Schmelzfront die Metallform erreicht.

- Der Lichtbogen wird unter Atmosphärenbedingungen (an Luft) durch drei Graphitelektroden gezündet. Durch Abbrand von Graphit bilden sich CO<sub>2</sub> und CO, wobei aufgrund der hohen Temperaturen von mehreren tausend Grad Celsius das
- 25 Boudouard-Gleichgewicht deutlich zu Gunsten der CO-Bildung verschoben ist, so dass sich im Bereich des Lichtbogens eine reduzierende Atmosphäre einstellt.

Dabei werden in die Innenschicht eine reduzierend wirkende Substanz und ein Kristallisationspromotor im Sinne der vorliegenden Erfindung eingebracht. Die

Herstellung der Innenschicht und das Einbringen des Kristallisationspromotors und der reduzierend wirkenden Substanz werden nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

## 5 Beispiel 1:

SiO<sub>2</sub>-Körnung wird mit 0,1 Gew.-% eines Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers vermischt. Die Mischung wird in den opaken Tiegelbasiskörper eingestreut und dabei mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ unter Einsatz von Graphitelektroden, zwischen denen ein Lichtbogen erzeugt wird, erschmolzen und auf die Tiegel- Innenwandung unter

10 Bildung einer transparenten Innenschicht geschleudert. Die Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 2 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde anschließend einem sogenannten „Vacuum-Bake-Test“ unterzogen, wobei die Druck- und Temperaturbedingungen beim Kristallziehprozess simuliert werden. Diese Probe wurde mit einer Vergleichsprobe,

15 bei welcher die Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens, aber ohne Zugabe eines Dotierstoffs erschmolzen wurde, verglichen. Im Vergleich zu dieser Probe wurde bei der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierten Innenschicht ein deutlich geringeres Blasenwachstum im Bereich der Innenschicht beobachtet, während die Oberfläche der Innenschicht Cristobalitbildung zeigte.

20 Ähnliche Versuche wurden mit den in Spalte 1 der Tabelle 1 genannten Substanzen durchgeführt. Die Konzentration dieser Substanzen in der Innenschicht war jeweils homogen verteilt und lag in der Regel bei 0,1 Mol-%. Sofern sich für die Einstellung der blasenreduzierenden Wirkung oder der kristallisationsfördernden Wirkung Konzentrationen in einem anderen Konzentrationsbereich als günstig erwiesen

25 haben, wird dieser für die jeweilige Substanz in Tabelle 1 in Klammern angegeben.

**Tabelle 1**  
**„Ausgangssubstanzen zur Bildung reduzierender Substanzen und**  
**Kristallisationspromotoren“**

Substanz / Verbindung	Wirkung	
	Blasenreduzierung	Cristobalitbildung
W	Ja	Nein
Mo	Ja	Nein
WSi <sub>2</sub>	Ja (0,002 – 0,5 mol%)	Nein
TiSi <sub>2</sub>	Ja (0,002 – 0,5 mol%)	Nein
BaCO <sub>3</sub>	Gering (reduz. Atmosphäre)	Ja (0,003 – 0,02 mol%)
BaWO <sub>4</sub>	Mittel (reduz. Atmosphäre)	Ja (0,003 – 0,02 mol%)
BaZrO <sub>3</sub>	Mittel (reduz. Atmosphäre)	Ja (0,003 – 0,02 mol%)
BaTiO <sub>3</sub>	Stark	Ja (0,003 – 0,02 mol%)
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ja	Gering
TiO <sub>2</sub>	Ja (reduz. Atmosphäre)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nein	Ja (0,15 bis 0,5 mol-%)
ZrO <sub>2</sub>	Kein Blasenwachstum feststellbar (reduz. Atmosphäre)	Ja

- 5 Der Zusatz „reduz. Atmosphäre“ weist darauf hin, dass die betreffende Ausgangssubstanz ihre blasenreduzierende Wirkung unter der Voraussetzung

reduzierender Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht erhält.

Durch Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird lediglich eine Cristobalitbildung im Bereich der Innenschicht erzeugt, jedoch keine Verringerung des Blasenwachstums erreicht.

- 5 Diese Substanz ist zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens somit nur in Verbindung mit einer reduzierend wirkenden Substanz geeignet. Die Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Einstellung einer vollständigen Kristallisation ist überraschend hoch; der besonders bevorzugte Konzentrationsbereich liegt hier zwischen 0,2 und 0,3 mol-%. Dies wird auf die hohe Reinheit der eingesetzten  $\text{SiO}_2$ -Körnung zurückgeführt.

- 10 Die Metalle Wolfram und Molybdän und deren in der Tabelle 1 genannten metallischen Verbindungen ( $\text{WSi}_2$ ) zeigen eine deutliche blasenreduzierende Wirkung, wogegen hier die kristallisationsfördernde Wirkung fehlt. Diese Substanzen sind zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens somit nur in Verbindung mit einem geeigneten Kristallisationspromotor geeignet. Hinsichtlich Molybdän ist anzumerken, dass einige Oxidverbindungen dieses Metalls mit hoher Oxidationsstufe
- 15 (insbesondere  $\text{MoO}_3$ ) bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen flüchtig sind und sich nachteilig auf die Blasenreduktion auswirken können. Unter reduzierende Bedingungen ist es aber einfach zu gewährleisten, dass metallisches Molybdän in die Innenschicht gelangt, bei dessen Oxidation solche Oxide oder Nitride entstehen, die bei der Temperatur der Siliziumschmelze fest sind.

- 20 Beim Einbringen von  $\text{TiO}_2$  unter den reduzierenden Bedingungen des Lichtbogenschmelzens wurde eine blasenreduzierende Wirkung beobachtet, die auf die Bildung von Suboxiden des  $\text{TiO}_2$  zurückzuführen ist. Außerdem zeigt sich eine geringfügige Cristobalitbildung, von der aber zu erwarten ist, dass sie durch höhere  $\text{TiO}_2$ -Dotierungen bei der Herstellung der Innenschicht verstärkt werden kann.

25

### Beispiel 2:

Zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel wird  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit 0,5 Gew.-% eines  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 1

anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

- 5 Die Verbindung  $\text{BaTiO}_3$  besteht aus einer die Kristallisation fördernden Komponente, nämlich dem Barium-Anteil, und einer Komponente mit blasenreduzierender Wirkung, nämlich dem Titanat-Anteil ( $\text{TiO}_3$ ), wobei sich diese Wirkung erst beim Herstellen der Innenschicht durch das Einbringen in die Innenschicht unter reduzierenden Bedingungen ergibt. Durch den Lichtbogen wird der  $\text{TiO}_3$ -Anteil
- 10 reduziert.

Die so erzeugte Innenschicht wurde einem Kristallisationstest unterzogen, wobei die Temperaturbedingungen der Aufschmelzphase zu Beginn der Kristallzucht simuliert werden. Dabei wurde eine sehr ausgeprägte Kristallisation der Innenschicht gefunden, die die Ermittlung der Wirkung auf das Blasenwachstum erschwerte.

- 15 Soweit unter diesen Bedingungen messbar fand kein wesentliches Blasenwachstum statt. Die Konzentration an  $\text{BaTiO}_3$  hat sich jedoch als unnötig hoch erwiesen.

### Beispiel 3:

- Daher wurde in einem weiteren Versuch zur Herstellung einer Innenschicht bei einem
- 20 Quarzglasiegel die eingesetzte  $\text{SiO}_2$ -Körnung lediglich mit 0,01 mol-% (etwa 0,05 Gew.-%) eines  $\text{BaTiO}_3$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 2 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten
- 25 Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde einem Kristallisationstest unterzogen. Dabei wurde eine nahezu vergleichbare Kristallisation der Innenschicht gefunden, die qualitativ als optimal eingestuft werden konnte.



**Beispiel 4:**

Zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel wird  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit 0,005 mol-% eines  $\text{BaWO}_4$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 1 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

- Die Verbindung  $\text{BaWO}_4$  besteht aus einer die Kristallisation fördernden Komponente, nämlich dem Barium-Anteil, und einer Komponente mit blasenreduzierender Wirkung, nämlich dem Wolframat-Anteil ( $\text{WO}_4$ ), wobei sich diese Wirkung erst beim Herstellen der Innenschicht durch das Einbringen in die Innenschicht unter reduzierenden Bedingungen ergibt. Durch den Lichtbogen wird der  $\text{WO}_4$ -Anteil reduziert.
- Die so erzeugte Innenschicht wurde einem Kristallisationstest unterzogen. Dabei wurde eine vergleichbare Kristallisation der Innenschicht wie in Beispiel 3 gefunden. Es ergab sich ein deutlich geringes Blasenwachstum als bei der Vergleichsprobe.

**Beispiel 5:**

- Zur Herstellung einer Innenschicht bei einem Quarzglasiegel wird  $\text{SiO}_2$ -Körnung mit 0,01 mol-% eines  $\text{TiSi}_2$ -Pulvers vermischt und aus der Mischung - wie in Beispiel 1 anhand von  $\text{SiO}_2$ -Körnung beschrieben - mittels des sogenannten „Einstreuverfahrens“ eine transparente Innenschicht unter Einsatz eines Lichtbogens erzeugt. Auch diese Innenschicht erstreckt sich über den gesamten Tiegelbasiskörper und hat eine Dicke von 3 mm.

Die so erzeugte Innenschicht wurde einem „Vacuum- Bake-Test“ unterzogen. Dabei wurde eine deutliche Verringerung des Blasenwachstums gefunden.

**Beispiel 6:**

Es wird ein Tiegelbasiskörper nach dem eingangs beschriebenen Verfahren hergestellt. Kristalline Körnung aus natürlichem Quarz mit einer Korngröße im Bereich von 90 µm bis 315 µm wird mittels Heißchlorierung gereinigt und mit

5 0,01 mol-% (etwa 0,05 Gew.-%) BaTiO<sub>3</sub>-Körnung mit einem ähnlichen Korngrößenspektrum vermischt. Die Mischung wird in eine Metallform eingefüllt, die um ihre Längsachse rotiert. Unter der Wirkung der Zentrifugalkraft und Zuhilfenahme einer Schablone wird aus der Schüttung an der Innenwandung der Metallform eine

10 Quarzkörnungs-Schicht erzeugt. Auf der Innenwandung der Quarzkörnungs-Schicht wird anschließend durch „Lichtbogenschmelzen“ eine transparente Innenschicht gemäß Beispiel 3. erzeugt. Die reduzierend wirkende Atmosphäre (CO-Bildung) bewirkt eine Reduzierung des Titanats zu Suboxiden von TiO<sub>3</sub>, und zwar sowohl in der Innenschicht als auch in der Quarzkörnungs-Schicht. Der Bereich der

15 Quarzkörnungs-Schicht bildet im Quarzglasiegel den „Tiegelbasiskörper“.

Auf diese Weise wird ein Quarzglasiegel erhalten, dessen gesamte Wandung (Tiegelbasiskörper und Innenschicht) beim bestimmungsgemäßen Einsatz unter verminderter Blasenbildung kristallisiert.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Quarzglasriegels, in dem ein Tiegelbasiskörper mindestens teilweise mit einer Innenschicht versehen wird, in welcher unter Einsatz eines Kristallisationspromotors eine Cristobalitbildung herbeigeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass in die Innenschicht der Kristallisationspromotor und eine reduzierend wirkende Substanz eingebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Teil des Kristallisationspromotors gleichzeitig zur Bildung der reduzierend wirkenden Substanz in die Innenschicht eingebracht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass durch Oxidation der reduzierend wirkenden Substanz solche Sauerstoff- oder Stickstoffverbindungen gebildet werden, die bis zu einer Temperatur von mindestens 1450 °C als Feststoff vorliegen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierende Wirkung der Substanz durch reduzierende Bedingungen beim Herstellen der Innenschicht eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenschicht durch Lichtbogenschmelzen unter Einsatz mindestens einer Graphitelektrode hergestellt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierend wirkende Substanz aus einer Ausgangssubstanz gebildet wird, die eines oder mehrere der Elemente Titan, Wolfram, Molybdän, Silizium, Zirkonium oder eine Verbindung dieser Elemente - bevorzugt eine Erdalkalimetallverbindung dieser Elemente - enthält.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Ausgangssubstanz für die reduzierend wirkende Substanz Bariumtitanat oder Bariumzirkonat in einer Konzentration zwischen 0,003 mol-% bis 0,02 mol-% im Einstreumaterial eingesetzt wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Bariumtitanat oder Bariumzirkonat in einer Konzentration zwischen 0,005 mol-% bis 0,01 mol-% eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als reduzierend wirkende Substanz Titansilizid und/oder Wolframsilizid in einer Konzentration  
10 zwischen 0,002 mol-% bis 0,5 mol-% eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Titansilizid oder Wolframsilizid in einer Konzentration zwischen 0,004 mol-% bis 0,4 mol-% eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als reduzierend wirkende Substanzen Oxide oder oxidische Verbindungen, insbesondere  
15 Ferrate, Wolframate, Molybdate, Nickelate, Vanadate, Niobate, Tantalate in nicht vollständig aufoxidierter Form eingesetzt werden.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Verfahrensansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Innenschicht mittels SiO<sub>2</sub>-Körnung erzeugt wird, die  
20 die reduzierend wirkende Substanz oder einen Einsatzstoff zur Bildung der reduzierend wirkenden Substanz in Form eines Dotierstoffs enthält.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig mehrere reduzierend wirkende Substanzen mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in die Innenschicht  
25 eingebracht werden.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Innenschicht ein Konzentrationsgradient der

reduzierend wirkenden Substanz eingestellt wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass als Kristallisationspromotor  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in einer Konzentration  
zwischen 0,15 und 0,5 mol-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 mol-%  
eingesetzt wird.

5

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Kristallisationspromotor auch in den  
Tiegelbasiskörper eingebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die reduzierend  
wirkende Substanz auch in den Tiegelbasiskörper eingebracht wird.

10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int 1al Application No  
PCT/EP 02/02395

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03B19/09 C30B15/10 C03C10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03B C30B C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 16677 A (HERAEUS QUARZGLAS ;FABIAN HEINZ (DE); LEIST JOHANN (DE); WERDECKER) 28 February 2002 (2002-02-28) claims	1-5, 12-17
X	US 5 389 582 A (BLACKMER JOHN F ET AL) 14 February 1995 (1995-02-14) column 4, line 33 - line 42 column 5, line 11 - line 50	1-6,9-17
X	EP 0 911 429 A (HERAEUS QUARZGLAS ;SHINETSU QUARTZ PROD (JP)) 28 April 1999 (1999-04-28) claims	1-5,7,8, 12-17
A	US 4 102 666 A (BAUMLER PETER ET AL) 25 July 1978 (1978-07-25) column 7, line 4 - line 23	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2002

Date of mailing of the international search report

16/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No.

PCT/EP 02/02395

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0216677	A	28-02-2002	DE 10041582 A1 WO 0216677 A1	14-03-2002 28-02-2002
US 5389582	A	14-02-1995	US 5053359 A US 6381986 B1 US 6012304 A	01-10-1991 07-05-2002 11-01-2000
EP 0911429	A	28-04-1999	EP 0911429 A1 JP 11171684 A US 6106610 A	28-04-1999 29-06-1999 22-08-2000
US 4102666	A	25-07-1978	DE 1771077 A1 CH 527134 A DE 1696061 A1 FR 2002417 A5 GB 1245027 A NL 6902534 A ,B US 3776809 A US 3927697 A CH 514512 A FR 2005160 A5 GB 1255551 A NL 6904878 A ,B US 3660015 A	13-01-1972 31-08-1972 21-10-1971 17-10-1969 02-09-1971 26-08-1969 04-12-1973 23-12-1975 31-10-1971 05-12-1969 01-12-1971 02-10-1969 02-05-1972

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int ales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02395

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C03B19/09 C30B15/10 C03C10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C03B C30B C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 16677 A (HERAEUS QUARZGLAS ;FABIAN HEINZ (DE); LEIST JOHANN (DE); WERDECKER) 28. Februar 2002 (2002-02-28) Ansprüche	1-5, 12-17
X	US 5 389 582 A (BLACKMER JOHN F ET AL) 14. Februar 1995 (1995-02-14) Spalte 4, Zeile 33 - Zeile 42 Spalte 5, Zeile 11 - Zeile 50	1-6,9-17
X	EP 0 911 429 A (HERAEUS QUARZGLAS ;SHINETSU QUARTZ PROD (JP)) 28. April 1999 (1999-04-28) Ansprüche	1-5,7,8, 12-17
A	US 4 102 666 A (BAUMLER PETER ET AL) 25. Juli 1978 (1978-07-25) Spalte 7, Zeile 4 - Zeile 23	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Reedijk, A



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

In des Aktenzeichen

PCT/EP 02/02395

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0216677 A	28-02-2002	DE 10041582 A1 WO 0216677 A1	14-03-2002 28-02-2002
US 5389582 A	14-02-1995	US 5053359 A US 6381986 B1 US 6012304 A	01-10-1991 07-05-2002 11-01-2000
EP 0911429 A	28-04-1999	EP 0911429 A1 JP 11171684 A US 6106610 A	28-04-1999 29-06-1999 22-08-2000
US 4102666 A	25-07-1978	DE 1771077 A1 CH 527134 A DE 1696061 A1 FR 2002417 A5 GB 1245027 A NL 6902534 A ,B US 3776809 A US 3927697 A CH 514512 A FR 2005160 A5 GB 1255551 A NL 6904878 A ,B US 3660015 A	13-01-1972 31-08-1972 21-10-1971 17-10-1969 02-09-1971 26-08-1969 04-12-1973 23-12-1975 31-10-1971 05-12-1969 01-12-1971 02-10-1969 02-05-1972